

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2608863 C2

⑤1 Int. Cl. 4:
C08F 110/02

②1 Aktenzeichen: P 26 08 863.1-44
②2 Anmeldetag: 4. 3. 76
④3 Offenlegungstag: 8. 9. 77
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 1. 6. 89



Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Dpto. SECRETARIA GENERAL
REPROGRAFIA
Panamá, 1 - Madrid 28071

⑦2 Erfinder:
Sinn, Hansjörg, Prof. Dr., 2000 Norderstedt, DE;
Mottweiler, Renke, Dr.; Andresen, Arne, 2000
Hamburg, DE; Cordes, Hans-Günther, Dipl.-Chem.,
2084 Rellingen, DE; Herwig, Jens, 2000 Hamburg,
DE; Kaminsky, Walter, Dr., 2000 Schenefeld, DE;
Merck, Alexander; Vollmer, Hans-Jürgen,
Dipl.-Chem.; Pein, Joachim, Dipl.-Chem., 2000
Hamburg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 10 83 053
DE-AS 10 24 715
DE-AS 10 22 382
DE-OS 17 45 027
BE 5 51 283
GB 8 69 492
US 34 40 237
US 31 28 266
J. Polym. Sci. Bd.55, 1961, Nr.161, S.145-152;

⑤4 Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen



DE 2608863 C2

DE 2608863 C2

eingestellt werden kann: Steigende Polymerisationstemperaturen führen zu sinkenden Molekulargewichten, sinkende Polymerisationstemperaturen zu steigenden Molekulargewichten. Dieser Effekt geht so weit, daß nach dem neuen Verfahren – bei relativ hohen Temperaturen – flüssige Oligome bis – bei relativ niederen Temperaturen – hochmolekulare Kunststoffe entstehen.

Dieser Sachverhalt ist aus dem Stand der Technik nicht herleitbar: So ist der DE-AS 10 83 053 ein Arbeiten mit Wasser oder einem Umsetzungsprodukt aus einem Aluminiumtrialkyl und Wasser fremd: auch ist hier Wasserstoff für die Regelung der Molekulargewichte maßgeblich. Gemäß der BE 5 51 283 sowie J. Polym. Sci. Bd. 55 (1961), Nr. 161, Seiten 145 bis 152 muß man, um Erfolg zu haben, mit einem Katalysatorsystem auf der Basis von Salzen oder Oxyalkylverbindungen des Bis(cyclopentadienyl)-titan arbeiten. Die DE-OS 17 45 027 verlangt das Arbeiten mit anderen Titanverbindungen sowie die Anwendung von Höchstdruck bei der Polymerisation. Die Verfahren aus der DE-AS 10 22 382, der US-PS 31 28 266 sowie der US-PS 34 40 237 arbeiten mit klassischen Ziegler-Systemen als Polymerisationsinitiatoren; d. h. die Regelungsbreite der Molekulargewichte ist relativ eng. Das nämliche gilt für die Arbeitsweisen gemäß der GB-PS 8 69 492 und der DE-AS 10 24 715.

Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren ist zu bemerken, daß seine Besonderheit in dem eingesetzten neuen Katalysatorsystem liegt.

Unter Beachtung dieser Besonderheit kann das Verfahren ansonsten in praktisch allen einschlägig üblichen technologischen Ausgestaltungen durchgeführt werden, etwa als diskontinuierliches, taktweises oder kontinuierliches Verfahren, sei es z. B. als Suspensions-Polymerisationsverfahren, Lösungs-Polymerisationsverfahren oder Trockenphasen-Polymerisationsverfahren: – wobei es allerdings im letztgenannten Fall die größten Vorteile bringt. Die erwähnten technologischen Ausgestaltungen – mit anderen Worten: die technologischen Varianten der Polymerisation von Olefinen nach Ziegler – sind aus der Literatur und Praxis wohlbekannt, so daß sich nähere Ausführungen zu ihnen erübrigen.

Was die stoffliche Seite des neuen Katalysatorsystems betrifft, so ist noch das Folgende zu bemerken:

Als Titan enthaltende Verbindung dient das Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl.

Als Aluminiumtrialkyle mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe eignen sich die bei Ziegler-Katalysatorsystemen üblichen, z. B. Aluminiumtrimethyl, Aluminiumtriäthyl, Aluminiumtriisobutyl.

Beispiel 1

In einen stopfbuchslosen 1 l-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol bei 21° C 0,0026 Mol Wasser und 0,0052 Mol Trimethylaluminium gegeben. Nach 40 Minuten wurden 0,000125 Mol Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl hinzugefügt und 7 bar Äthylen (polymerisations-rein) aufgepreßt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyäthylen abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 15,3 g

Molekulargewicht: 208 000 g/Mol.

Beispiel 2

In einen stopfbuchslosen 1 l-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol 0,0052 Mol Trimethylaluminium und 0,0026 Mol Wasser gegeben. Nach 40 Minuten wurden dann 0,000125 Mol Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl hinzugefügt, auf 50° C thermostatisiert und 7 bar Äthylen (polymerisations-rein) aufgepreßt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyäthylen abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 19,25 g

Molekulargewicht: 90 000 g/Mol.

Patentanspruch

Verfahren zum Herstellen von Polyäthylen durch Polymerisation von Äthylen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100° C und Drücken des monomeren Äthylens im Bereich von 1 bis 10 bar, mittels eines Ziegler-Katalysatorsystems aus

- (1) einer Titan enthaltenden Verbindung sowie
- (2) einer Aluminium enthaltenden Verbindung.

dadurch gekennzeichnet, daß eingesetzt wird ein Katalysatorsystem aus

- (1) einem Bis(cyclopentadienyl)titan-dimethyl,
- (2) einem Aluminiumtrialkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe sowie
- (3) Wasser

mit den Maßgaben,

- (i) daß das Molverhältnis (1) : (2) im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 50 und das Molverhältnis (2) : (3) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 1 liegt, sowie
- (ii) daß man zunächst die Aluminium enthaltende Verbindung (2) mit dem Wasser (3) in einem inerten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel vereinigt, 10 Sekunden bis 60 Minuten bei Raumtemperatur beläßt und dann gemeinsam mit der Titan enthaltenden Verbindung (1) zur Polymerisation einsetzt.